

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-158020

(43)Date of publication of application : 25.06.1993

(51)Int.Cl.

G02F 1/1333

G02F 1/13

(21)Application number : 03-319266

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 03.12.1991

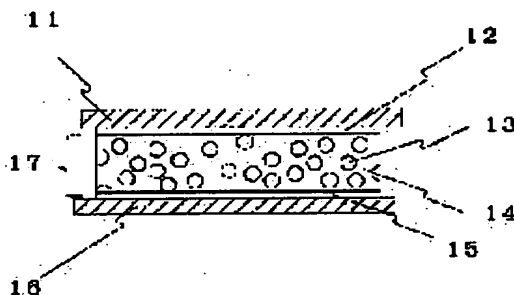
(72)Inventor : MIWA HISANORI

(54) PRODUCTION OF LIQUID CRYSTAL ELECTROOPTICAL ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To uniformize the liquid crystal domain sizes in an element and to improve the satd. voltage and steepness thereof by simultaneously controlling the concn. of a polymn. initiator, the temp. at the time of curing and the intensity of UV rays at the time of using a UV curing type resin.

CONSTITUTION: A cell is formed by forming transparent electrodes 12, 15 on substrates 11, 16 and inserting a mixture composed of a liquid crystal 13 and a high polymer 14 between these substrates 11 and 16. In this case the high polymer/liquid crystal composite film formed by dispersing the liquid crystal 13 into a high-polymer matrix 14 of a UV curing type is formed of the uniform soln. constituted by heating up, etc., the compatible region of the liquid crystal 13 and the prepolymer. The mixed system composed of the liquid crystal and the prepolymer by rapid cooling treatment etc., is subjected to a phase sepn. by spinodal decomposition and the growth of liquid crystal droplets is immobilized by irradiation with the UV rays. Namely, the spinodal decomposition at the time of rapid cooling forms the temporary phase sepn. structure but the phase sepn. by the subsequent irradiation with the UV rays more uniformizes the domain structure of the liquid crystal by simultaneously controlling the concn. of the polymn. initiator, the temp. of the mixing system and the intensity of the irradiation with the UV rays with good balance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-158020

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F	1/1333	8806-2K		
	1/13	1 0 1	8806-2K	

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-319266

(22)出願日 平成3年(1991)12月3日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 三輪 尚則

長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー

エプソン株式会社内

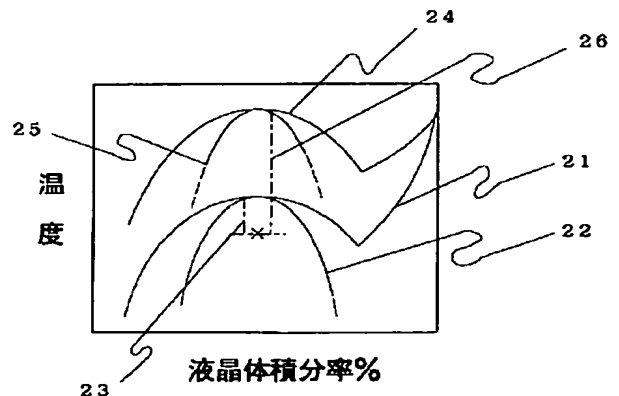
(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 液晶電気光学素子の製法

(57)【要約】

【目的】 高分子分散型液晶を使用した液晶電気光学素子の閾値特性の向上とアクティブ素子への適用を行う。

【構成】 高分子分散型液晶素子の製法において、その含有重合開始剤濃度、紫外線硬化時の液晶・プレポリマー混合系の温度、紫外線照射強度を同時に制御する事により、高分子分散型液晶素子の電気光学特性を向上させ、アクティブ素子での駆動が可能となり、従来の偏光板を有する液晶電気光学素子より明るい高分子分散型液晶電気光学素子が提供できる様になった。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 紫外線硬化型の高分子マトリックス中に液晶が分散した高分子・液晶複合膜と、これを挟んで両側に配置された電極基板からなる液晶電気光学素子の製法において、含有重合開始剤の量と、硬化時の温度、紫外線強度のいずれもが同時に制御される事を特徴とした液晶電気光学素子の製法。

【請求項 2】 前記液晶光学素子の製法において、重合開始剤の量が組成物の 1%~0.00001%重量の範囲で制御されている事を特徴とする液晶電気光学素子の製法。

【請求項 3】 前記液晶光学素子の製法において、硬化時の温度が-10℃~200℃の範囲で制御されている事を特徴とする液晶電気光学素子の製法。

【請求項 4】 前記液晶光学素子の製法において、紫外線強度が0.5mW/cm²~100mW/cm²の範囲で制御されている事を特徴とする液晶電気光学素子の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶テレビ、液晶プロジェクター、液晶ディスプレイなどの液晶電気光学素子の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子・液晶複合膜（以下PDL Cと呼ぶ）は、図1に示した様に高分子のスポンジ状三次元網目構造14の中に低分子液晶13を挟持した特殊な膜である。PDL Cは、電圧印加にともなって光散乱状態から光透過状態へと変化するので、この性質を利用して、既に調光ガラスとして実用化されており、一方ではディスプレイとしての応用も検討されている。

【0003】PDL Cをディスプレイとして使用すると、従来の液晶電気光学素子に必要な偏光板が不要になるため、明るい表示素子が得られる可能性がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のPDL Cの製法では、紫外線硬化型の高分子マトリックスを使用し、モノマー、オリゴマーの硬化・重合反応により、低分子液晶と高分子の相分離を誘起さしめ、液晶ドメイン、もしくは液晶ドロプレットを形成していた。しかしながら、紫外線硬化型の樹脂はラジカル重合を行うため、形成される高分子の分子量の分布が大きく、素子中の液晶ドメインサイズの不均一性が助長され、結果として、素子の電気光学特性における閾特性での飽和電圧低下させる、または急峻性を良くする事が困難であった。

【0005】本発明は、このような困難を解決するためになされた物で、その目的とするところは、高分子と液晶の複合膜を用いた電気光学素子において、紫外線硬化型樹脂を使用する時に、重合開始剤、硬化時温度、紫外線強度を同時に制御する事により、素子中の液晶ドメ

インサイズを均一にし、しかも電気光学特性での飽和電圧と急峻性を向上させる液晶電気光学素子の製法を提供する事にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶電気光学素子の製法は、

1. 紫外線硬化型の高分子マトリックス中に液晶が分散した高分子・液晶複合膜と、これを挟んで両側に配置された電極基板からなる液晶電気光学素子の製法において、含有重合開始剤の量と、硬化時の温度、紫外線強度のいずれもが同時に制御される事を特徴とする。

【0007】2. 前記液晶光学素子の製法において、重合開始剤の量が組成物の1%~0.00001%重量の範囲で制御されている事を特徴とする。

【0008】3. 前記液晶光学素子の製法において、硬化時の温度が-10℃~200℃の範囲で制御されている事を特徴とする。

【0009】4. 前記液晶光学素子の製法において、紫外線強度が0.5mW/cm²~100mW/cm²の範囲で制御されている事を特徴とする。

【0010】

【作用】本発明の液晶電気光学素子の製法は、紫外線硬化型樹脂を使用するPDL Cにおいて、その重合開始剤と硬化反応時の温度、及び紫外線強度をバランス良く制御する事により、極めて不均一な液晶ドメイン構造をより均一な構造とし、結果として、素子の電気光学特性を改善する事にある。通常、紫外線硬化型樹脂を使ったPDL Cの製法は大別して2種類ある。一つは、一旦液晶とプレポリマーの相溶域を昇温等で達成し、均一な溶液を作った後、急冷処置等により液晶・プレポリマーの混合系をスピノーダル分解により相分離させ、液晶ドロプレットの成長を紫外線照射により固定化する方法である。また、もう一方は、液晶・プレポリマーの相溶状態において、紫外線を照射しプレポリマーの重合過程での液晶とポリマーのスピノーダル分解を利用し相分離・固定化する方法である。これらは、液晶とプレポリマーの相溶性、具体的には相図のあり方により適便選択される物である。例えば、シアノビフェニル系の液晶は比較的急冷処置を利用した製法が特性的にも良好である。一方、フェニルシクロヘキサン系や、ターフェニル等が多い液晶系では、相溶域での紫外線硬化の方が、相分離状態や電気光学特性を比較的良くできる。

【0011】しかしながら、紫外線硬化型のプレポリマーの重合はラジカル反応であり、単純な紫外線照射では充分な特性を持った素子が得られない。また、液晶と高分子の相溶・非相溶は当然の事ながら高分子の分子量及びその系の温度に依存する。この事は、硬化反応時での重合速度、分子量の成長速度と系の温度が、液晶・高分子の相分離に影響を及ぼす事を示唆している。つまりは、液晶・プレポリマー混合系での重合開始剤濃度と系

の温度、及び紫外線強度が素子の液晶・高分子の相分離構造を決めていると言える。例えば、急冷処置での製法においては、急冷時でのスピノーダル分解が一時的な相分離構造を作るが、その後の紫外線照射による相分離は、重合開始剤濃度、混合系の温度、紫外線照射強度を適便制御しないと、液晶ドメインは不均一な物となり良好な特性は得られない。また、相溶域での紫外線照射でも、上記のパラメーターを適便制御しなければ液晶ドメインは粗くなったり、細かくなりすぎたりしてしまう。

【0012】一般に、液晶とプレポリマーの相図は上限臨界共溶温度型（UCST型）の相図をとる、つまり昇温すると液晶・プレポリマーは相溶し、適当な温度以下では相分離する事となる。この様な相図は、プレポリマーの重合度、分子量が増加すると温度の高い方に相分離ラインが上昇する。これらの相図において、系の臨界温度とスピノーダル領域が定義できる。この時、急冷処置・重合反応等で、液晶・プレポリマーの混合系はスピノーダル領域に転移されることが可能である。新しく転移された相図中での、混合系の温度と臨界温度の差を ΔT とした時、一般には、紫外線照射装置からの熱や重合により新しいバイノーダルライン・スピノーダルラインが出現し、 ΔT は刻々と変化する。この ΔT は、その値が大きければ相構造は比較的密になり、小さければ粗になることが知られている。つまり、紫外線硬化樹脂の重合反応時において、刻一刻と変化する ΔT により、スピノーダル分解による相構造の揺らぎの大きさも変化する。言い替えれば、重合時の ΔT を制御する事により、相構造の揺らぎがほぼ一定に保つことができる。この事は、とりまなおさず重合速度・分子量成長に係わる重合開始剤濃度及び紫外線強度、そして系の状態を決める系の雰囲気温度を制御する事になる。例えば、重合開始剤濃度を上げれば、活性種が多くなり全体の平均分子量は小さくなるため液晶との相分離の進行は遅くなる。また、紫外線強度を上げることは、同様に開始剤の活性種が増える事と考えられるので、平均分子量は小さくなり液晶との相分離の進行は遅くなる。紫外線強度を上げすぎた場合には、液晶の分解等が有り得る為上限が設定されるべきである。一方、温度を上げると、各分子の衝突頻度が大きくなる事より重合度が増え、また重合開始剤の活性種も増える事より一概には、分子量が小さくとも、大きくなるとも云えない。更に、通常では紫外線照射装置の紫外線照射時の発熱等があるため、系の状態はより複雑になる。温度を上げすぎた場合には、最終的なポリマーと液晶との相溶性が発現し相分離が粗くなりすぎたり、液晶の分解等が有り得る為上限が設定される。よって、それぞれの液晶・プレポリマーの系により、重合開始剤濃度と混合系の温度状態、及び紫外線強度を、相分離構造と素子特性に対し最適化する領域が存在する。この様に、重合開始剤濃度、系の温度状態、紫外線強度を制御する事により、相分離構造の制御が可能となりPD

LC素子の電気光学特性の改善が可能となる。

【0013】本発明によりPDL Cの特性が改善され、アクティブ駆動が可能となり、また偏光板が不要になるため、明るい液晶電気光学素子が得られた。

【0014】

【実施例】

（実施例1）本実施例では、液晶パネルとして1×1インチのセル中に5mm×5mmの表示エリアを持ったPDL C素子を用いた例を示した。図2は、本発明の1構成を示す表示素子の断面図である。基板21及び基板26上に透明電極ITO22及び透明電極ITO25を形成し、これらの基板間に液晶23、高分子24の混合物を挟み込んだセルを示した。液晶は、メルク社製のMJ90657を使用した。この液晶はシアノビフェニルを含まない。高分子用のモノマーとしては、東亜合成化学工業社製の2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、商品名M120を使用した。オリゴマーには、同じく東亜合成化学工業社製のオリゴエステルアクリレート、商品名M6200を使用した。また、重合開始剤には、日本火薬社製の2、4ジエチルチオキサントン、商品名KAYACURE DETXを使用した。これらの液晶、モノマー、オリゴマーは特に上記の材料にこだわる必要はなく、200℃以下で液晶とモノマー・オリゴマーのプレポリマーが相溶し、プレポリマーの重合により、液晶と高分子が相分離すればどのような材料であってもかまわない。また重合開始剤についても、上記の2、4ジエチルチオキサントンにこだわる必要はなく、ベンゾインエーテル系、ケタール系、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等どのような物であっても、200℃以下でプレポリマーに溶解すれば良い。また本実施例における温度制御には、井内盛栄堂社製のウルトラホットプレート、HI-200型を使用した。紫外線照射装置には、東芝ライテック社製のトスキュー400分離型を使用し、紫外線強度は光源と試料との距離で調整した。これらの温度制御装置、紫外線照射装置は特に上記の物にこだわる必要はなく、温度制御装置については、試料の温度環境が管理・制御できていればよく、紫外線照射装置についても試料に当てる紫外線照射強度や、紫外線の波長が管理・制御できていればよい。上記の材料、装置を使用し、液晶・モノマー・オリゴマー・重合開始剤の配分を重量で、60:25:8:13.7:0.5とした。また、温度条件を90℃、照射強度を365nmで20mWとした。セルは、硬化前でこの温度域では十分相溶していた。照射時間は照射エネルギーで2J/cm²となるように調整した。照射エネルギーは、以下の実施例でも同じである。硬化後常温に戻して、He-Neレーザーにて約1°の呑み込み角の絞りをを用いた光学系で、試料の電気光学特性を測定した。以下に用いる用語の、T0、T100、V10、V90はそれぞれ、電圧オフ時の光透過率、試料の最大光透過率、

【0018】

26 --- 硬化時の臨界温度と、混合系（×印）の温度差

Figure 1 is a graph showing the relationship between temperature and liquid crystal volume percentage. The vertical axis is labeled "温度" (Temperature) and the horizontal axis is labeled "液晶体積分率%" (Liquid crystal volume percentage). The graph contains several curves labeled 21, 22, 23, 24, and 25. A dashed line labeled 26 indicates a specific temperature level. A point 'x' is marked on the horizontal axis.